

(19) FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY

(12) **Unexamined Application**
(10) **DE 195 26212 A 1**

(51) IntCl.⁶:
C 03 B 1/00
C 03 C 1/00
C 03 C 3/087
G 01 N 23/223
// A62D 3/00

(21) File number: 195 26 212.3
(22) Filing date: July 18, 1995
(43) Date of disclosure: January 23, 1997

**GERMAN PATENT AND
TRADE MARK OFFICE**

(71) Applicant:

Meltec Gesellschaft für Recycling Schmelzen mbH,
D-03130 Haidemühl Germany

(72) Inventor:

The inventor shall be named later.

(74) Representative:

Patent attorneys Dr. Boeters, Bauer, Dr. Meyer,
D-81541 München, Germany

(54) Method for the production of glass from industrial waste materials

(57) The invention concerns a method for the production of glass from industrial waste materials. As a result of the different effects of oxide in the industrial waste materials, which can be both positive and negative, glasses of similar properties with different compositions can be produced. The inventive method, which produces a glass with a nearly constant working property, comprises the following steps:
Determining the oxidic composition of the industrial waste materials that are used;
Calculating a favorable batch formula with regard to the oxidic composition of the industrial waste materials that are used;
Forming the calculated batch formula from the industrial waste materials that are used; and
Smelting the batch formula that is formed.

The following information has been derived from the documents filed by the applicant.

GERMAN FEDERAL PRINTING OFFICE
11.96 602064/140

8/27

The invention concerns a method for the production of glass from industrial waste materials, wherein the glass has workable properties.

The dumping of industrial wastes burdens the environment and must be carried out with in particular toxic components in such a way that a return of the toxic components into the environment is avoided, which requires costly waste disposal processes. For that reason, a utilization of these wastes instead of their disposal is of great use and is sensibly sought before their possible disposal. As a result of their chemical composition, certain industrial wastes, which shall in general be referred to below as "waste materials", are predetermined or suitable for glass production. What comes into consideration as industrial waste materials of that sort are filter dusts, galvanic sludges, and the like. These waste materials can be easily melted down, and under certain conditions, a processing of the industrial waste materials in a glass furnace can even lead to a residue-free elimination of environmental pollutants, such as heavy metals.

Methods of that sort for the elimination of industrial waste materials by means of their vitrification are already known. Thus, DE-PS 38 41 918 describes a glass furnace that serves in particular for the vitrifying of waste materials that are harmful to the environment. However, as a result of its working properties that are poor and/or not constant, the glass that is obtained in this way in general cannot be processed, that is, refined into a product, but rather merely essentially alleviates the waste disposal that continues to be necessary, since through the vitrifying, the toxic components are, among other things, integrated in a not readily soluble manner and are therefore harmless.

The expenditure for the melting down is to also be counted by a useful glass product, through which the energy balance becomes more economical. Added to this, the molten glass must be workable by machine.

The molten material that is to be produced from the aforementioned waste materials is a silicate molten material, that is, a molten glass material the property of which gradually changes with the temperature. There are no bumps in the property-temperature curves, such that a glass therefore does not possess any defined melting temperature or softening point. During the cooling from the liquid to the solid phase, the thickness (viscosity) of the molten glass material changes from 10 to 10^{25} Pa · s, whereby the viscosity increases with the decrease in temperature. The molten glass material is only workable in a viscosity range of 10^3 to 10^{25} Pa · s. Machine processing therefore requires relatively narrow fluctuation ranges of the viscosity.

On top of that, depending upon the rate of cooling, individual components of the molten material may crystallize. The slower the speed of the cooling, the more likely is the crystallization, which is viewed as undesirable with the processing of the glass. The cooling speed that is necessary to not lead to any crystallization is influenced above all else by the composition of the glass.

The processing aptitude of this glass is thus determined both by the viscosity-temperature progression and by the crystallization tendency or the necessary cooling speed.

The aforementioned properties of the glasses and the molten glass materials, such as the viscosity-temperature progression and the crystallization tendency are primarily characterized by the chemical composition. Every oxide in the glass correspondingly contributes its share to the property of the glass (the additivity principle). Within that context, the influence of each oxide can vary in magnitude and can be either positive or negative. In different ranges, there are also additional interactions between the oxides. Since the various glass oxides do not have any uniform effect upon the glass properties, it is possible to achieve the same or similar properties of the molten glass material by means of a different composition of the glass.

In general, to attain constant properties, a constant glass composition is striven for in the glass industry. If glass is then formed with the use of industrial waste materials, then glass formers are added to the molten material for this purpose such that a sufficiently constant glass composition is guaranteed.

The production of a silicate glass-forming material with the use of industrial waste materials is known from DE-OS 39 39 089, whereby the known glass-forming material is essentially produced from waste materials with a silicate portion, and in order to achieve sufficient glass-forming properties, corresponding amounts of SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , or K_2O or a plurality of these compounds are added to the wastes. The disadvantages of this method are that only a relatively low-value glass product can be produced, namely glass frits or cast glass blocks, and that for the production of the product or for its partially constant working properties, the industrial waste materials must be mixed together with pure raw glass materials, which makes the glass that is obtained more expensive.

The basis of the invention is thus the problem of creating a method for the production of glass from industrial waste materials with which nearly constant glass working properties can be produced with a fluctuating glass composition.

This problem is solved by means of the features of Claim 1. Additional preferred implementations of the invention result from the dependent claims.

The inventive method for the production of glass with nearly constant working properties from industrial waste materials has the following steps:

- a) Determining the oxidic composition of the industrial waste materials that are used;
- b) Calculating a favorable batch formula with regard to the oxidic composition of the industrial waste materials that are used;
- c) Forming the calculated batch formula from the industrial waste materials that are used; and
- d) Smelting the batch formula that is formed.

The calculation of the batch formula is based upon a desired oxidic composition of the glass that is to be produced, whereby in general, the calculation of a new batch formula is based upon the batch formula of the precursor batch.

The calculation in step b) takes place on the basis of the viscosity-temperature progression of the glass, whereby in the general case, this progression is described by means of the Vogel-Fulcher-Tammann equation. In that regard, the Vogel-Fulcher-Tammann equation is a three point process, and there is also a two point process that is somewhat imprecise. Depending upon the process, three or two, respectively, of the viscosity fixed points must be determined.

For the workability of a glass, the viscosity-temperature progression is most significant, since it includes several important glass parameters, namely, the strain point with a viscosity of $10^{13.5}$ Pa · s, the transformation temperature at $10^{12.4}$ Pa · s, the annealing point at 10^{12} Pa · s, the Littleton point (softening point) at $10^{6.6}$ Pa · s, and the working point at 10^3 Pa · s.

In addition, the glass composition range is limited by the parameters of liquidus temperature, pressure resistance and tensile strength, thermal shock resistance, and hydrolytic class as well as alkali resistance and acid resistance.

Furthermore, the inventive method is characterized by the fact that the viscosity-temperature progression of the descriptive glass properties is described by means of the sum of the products of the property correction values of the glass oxide with the content of the glass oxide, namely

$$y = \sum_{i=1}^n p_i x_i, \quad \text{with} \quad \sum_{i=1}^n x_i = 1,$$

where

i is the glass oxide,

p_i is the property correction value for the oxide i with respect to the property y , and

x_i is the content of the oxide i in the finished glass.

Furthermore, in the inventive method, the molten glass material passes through the viscosity range of 10^3 Pa · s to 10^9 Pa · s at temperatures between 1,200° C. and 600° C.

With the inventive method, a base glass system is based upon the Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - MgO - Na_2O - Fe_2O_3 system. In this base glass system, polluting oxides such as K_2O , Cr_2O_3 , PbO , ZnO , NiO , P_2O_5 , TiO_2 , BaO , CoO , and/or SO_3 can additionally be integrated which are introduced from the industrial waste materials, through which the working property of the glass is additionally influenced. The base glass contains 58 percent SiO_2 , 11 percent Al_2O_3 , 4 percent MgO , 1 percent Fe_2O_3 , 6 percent Na_2O , and 20 percent CaO .

The determination of the oxidic composition of the industrial waste materials takes place preferably by means of X-ray fluorescent analysis, by means of which a rapid analysis of the waste materials is guaranteed. However, other suitable methods of analysis are also possible. In general, approximately 7 minutes are required for an analysis of that sort. With the use of an X-ray fluorescent analysis system, for a number of $(K+1+m)$ bins for the raw materials, $(K+1+m) \times 7$ minutes are required for the analysis. If this time is too long for a continuous operation (of the glass production, then a plurality of X-ray fluorescent analysis systems can be used such that a plurality of samples can be analyzed simultaneously.

As a result of the batch formula that is determined in this way, the weighing and the assembling together of the corresponding industrial waste materials is computer-controlled, that is, the control of the process and the calculation of the batch formulas are controlled by a corresponding computer.

In addition, the inventive device for the implementation of the method comprises:

at least one bin for each corresponding industrial waste material,

at least one X-ray fluorescent analysis system for the determination of the oxidic composition of the industrial waste material, one computer unit for the control of the system and the process, for the calculation of the batch formula, and for the control of the scales that are connected with the bins for the generation of the calculated batch formula; and at least one glass melting furnace for the melting of the glass.

The computer of the inventive device likewise preferably controls the X-ray fluorescent analysis, such that the entire device is controlled by one single computer that also carries out the necessary calculations. In the event that this concept leads to capacity bottlenecks, then obviously a shared computer concept or another concept may be applied in which the computers communicate with each other in a known way over a network or the like.

The glass that is produced by means of the method is preferably used for the production of sewer pipes or chimney pipes.

A preferred embodiment of the invention is explained below by means of the drawing. Within that context:

Fig. 1 depicts a schematic representation of the control and calculation.

In **Fig. 1**, the glass production method is depicted in a schematic manner. Galvanic sludges 1 - K, filter dusts 1 - l, and other waste materials 1 - n serve as possible industrial waste materials. These waste materials are preferably stored in bins 1₁ - 1_k, 2₁ - 2_l, and 3₁ - 3_m which are provided with weighing devices (not shown) such that by means of a corresponding control, the corresponding quantity of the industrial waste material can be taken out of each bin 1₁ - 1_k, 2₁ - 2_l, and 3₁ - 3_m and can be fed to the molten glass material (not shown). By means of at least one X-ray fluorescent analysis system RFA 4, the oxidic composition of the industrial waste materials can be determined.

Depending upon the time requirements for the speed of the determination of the oxidic compositions, a plurality of X-ray fluorescence analyses 4 can be provided such that a plurality of samples can be analyzed simultaneously. Since the wastes are subject to constant fluctuations in their composition, this composition must be investigated before every production of a batch lot. The data that are obtained by means of the X-ray fluorescence analyses 4 are input into the control and calculation 5. In a first step 6, the X-ray fluorescence analysis data for the calculation of the batch formula are converted into an oxidic indication of the composition of the material. The oxide analysis data of the waste materials are entered into the batch formula calculation under consideration of the properties of the glass. In a second step 7, it is tested whether all of the oxides are present in the industrial waste materials that are currently present, whereby in this test, the calculated oxide composition of the glass of the precursor batch is output with the reference quantity 8. Within that context, a base glass is formed with 58% SiO₂, 11% Al₂O₃, 4% MgO, 1% Fe₂O₃, 6% Na₂O, and 20% CaO. If all oxides are present, then in a calculation step 10, the calculation takes place of the properties of the glass that are to be expected in consideration of the calculated batch formula of the precursor lot under reference number 9. A test 12 subsequently takes place as to whether the properties that have been calculated fall within the desired range. If that is the case, then the output 13 of the newly calculated batch formula takes place. After a corresponding preparation, this output information 15 is transmitted with a corresponding connection to the corresponding scales and the corresponding quantities of the waste materials are weighed and supplied to the melting bath. If, however, the properties do not fall within the desired range, then in another step 14, a search is carried out for an oxide composition of the glass which produces the desired properties. From this oxide composition that is found in 14, a batch formula is in turn ascertained in 11 from the available industrial waste materials which approaches this calculated oxide composition. The properties of this batch formula that are to be expected are calculated in 10 and tested in turn in 12 as to whether they fall within the desired range. If that is correct, then the batch formula output 13 takes place with the associated control of the weighing and the automatic transporting of the weighed quantities of the waste materials into the melting bath. If that still is not correct, then a next iteration step is carried out, that is, a new oxide composition is sought in 14, from which in turn a corresponding batch formula is compiled in 11. This calculation procedure is repeated until on the basis of the available industrial waste materials, a satisfactory batch formula is attained.

The X-ray fluorescence analysis requires around 7 minutes for the complete analysis of a sample. In order to analyze all of the materials that go into the batch formula, $k \times l \times m \times 7$ minutes are consequently required. Even this relatively brief analysis time is in general too long for the process of the lot-type batch preparation. This of course also depends upon the layout of the batch route, whereby the size of the mixer is decisive. Indeed the larger the batch lot, the larger a possible error that may also appear. It therefore cannot be absolutely assumed that the time between the production of the batch lots is sufficient to analyze all of the materials. It may therefore be necessary to constantly analyze only the widely fluctuating materials and to repeat the complete batch formula calculation in observance of the properties in a certain time rhythm.

The calculation of the properties and the optimization of the batch formula are essentially based upon an approximation-type linear approach to the property of the glass that is to be calculated, whereby the calculation essentially takes place on the basis of the viscosity temperature progression that must proceed to obtain a glass within a given range that is capable of being processed. Within that context, the glass properties that describe the viscosity temperature progression are described by the sum of the products of the property correction values of the glass oxide with the content of the glass oxide according to the following linear equation:

$$y = p_1x_1 + p_2x_2 + \dots p_nx_n \text{ with}$$

$$y = \sum_{i=1}^n p_i x_i,$$

where the index i describes the glass oxide,
 p_i is the property correction value for each oxide i , and
 x_i represents the content of the oxide i in the glass.

This linear approximation yields the value y of a glass property that describes the viscosity temperature progression, whereby it is required that oxide properties behave additively and do not interact with each other. The viscosity temperature progression of the glass that is most important for the processing of the glass contains several parameters, namely, the strain point with a viscosity of $10^{13.5}$ Pa · s, the transformation temperature at $10^{12.4}$ Pa · s, the cooling temperature [*sic* - what is meant is probably the annealing point] at 10^{12} Pa · s, the Littleton point (softening point) at $10^{6.6}$ Pa · s, and the working point at 10^3 Pa · s. Furthermore, the parameter liquidus temperature, pressure resistance and tensile strength, thermal shock resistance, and hydrolytic class, as well as the alkali resistance and acid resistance, delimit the range of the glass composition, such that with the value of y , what is dealt with in the end is a vector that results from the multiplication of the property correction value matrix with the composition vector in relative percentages. The glass property values that result from the available batch formula must therefore fall within a corresponding given range.

The glass that is produced in this way has an application, for example, as a sewer pipe or chimney pipe. As a result of the high Al₂O₃ content, the pipe is characterized by very good chemical resistance, and a result of its glass surface, it is impervious to microbes and relatively unsusceptible to corrosion. As a result of the smooth glass surface, the sewer pipe also demonstrates little inclination for sticking or getting coated.

With the use as a chimney pipe, the glass pipe, as a result of its chemical inertness, is not susceptible to corrosion which, through the use of condensing boilers of larger and larger dimensions, leads to the damage of conventional flue gas pipes because of the cooler exhaust air and the higher condensation.

List of reference numbers

- 1₁, ..., 1_k galvanic sludge bin
- 2₁, ..., 2_l filter dust bin
- 3₁, ..., 3_m residue bin
- 4 X-ray fluorescence analysis
- 5 Calculation and control
- 6 Oxide analysis data
- 7 Test of the oxide for completeness
- 8 Oxide composition of the precursor lot
- 9 Batch formula of the precursor lot
- 10 Calculation of the expected properties
- 11 Calculation of the batch formula and the oxide composition
- 12 Test of the properties
- 13 Batch formula output
- 14 Search for a suitable composition
- 15 Output and control signal

Patent Claims

1. A method for the production of glass with nearly constant glass working properties from industrial waste materials, **characterized** by the method having the following steps:
 - a) Determining the oxidic composition of the industrial waste materials that are used (4, 5, 6);
 - b) Calculating a favorable batch formula (5) with regard to the oxidic composition of the industrial waste materials that are used;
 - c) Forming the calculated batch formula (15) from the industrial waste materials that are used; and
 - d) Smelting the batch formula that is formed.
2. A method according to Claim 1, characterized by a desired oxidic composition of the glass to be produced forming the basis for the calculation of the batch formula (5).
3. A method according to one of the preceding claims, characterized by the calculation of a new batch formula (5) being based upon the batch formula of the precursor lot (9).
4. A method according to one of the preceding claims, characterized by the calculation of step b) taking place on the basis of the viscosity temperature progression.
5. A method according to Claim 4, characterized by the glass properties that describe the viscosity temperature progression being described by the products of the property correction values of the glass oxide with the content of the glass oxide, namely

$$y = \prod_{i=1}^n p_i x_i, \text{ with } \prod_{i=1}^n x_i = 1,$$

[where] i is the glass oxide,

p_i is the property correction value for the oxide i with respect to the property y, and

x_i is the content of the oxide i in the finished glass.

6. A method according to one of the preceding claims, characterized by the viscosity range of the molten glass material passing through 10³ Pa · s to 10⁹ Pa · s at temperatures between 1,200° C. and 600° C.
7. A method according to one of the preceding claims, characterized by the base glass system consisting of an Al₂O₃-SiO₂-CaO-MgO-Na₂O-Fe₂O₃ system.
8. A method according to Claim 7, characterized by the possibility of contaminating oxides such as K₂O, Cr₂O₃, PbO, ZnO, NiO, P₂O₅, TiO₂, BaO, CoO, and/or SO₃ that were supplied by the industrial waste materials additionally being integrated into the base glass system.
9. A method according to one of the preceding claims, characterized by the determination of the oxidic composition of the industrial waste materials taking place by means of an X-ray fluorescence analysis (4).
10. A method according to one of the preceding claims, characterized by the fact that as a result of the determined batch formula, the weighing and composing of the corresponding industrial waste materials is computer controlled and takes place automatically.
11. A method according to one of the preceding claims, characterized by the control of the method and the calculation of the batch formulas (5) being controlled by a corresponding computer.
12. A method according to one of Claims 1 to 11, characterized by the base glass containing 58% SiO₂, 11% Al₂O₃, 4% MgO, 1% Fe₂O₃, 6% Na₂O, and 20% CaO.

13. A device for the implementation of the method according to one of Claims 1 through 12, characterized by the device comprising:

at least one bin (1₁-1_k, 2₁-2_l, 3₁-3_m) for each of the corresponding industrial waste materials; at least one X-ray fluorescence analysis system (4) for the determination of the oxidic composition of the industrial waste materials; a computer unit (5) for the control of the system and of the method for the calculation of the batch formula and for the control of the scales that are connected with the bins (1₁-1_k, 2₁-2_l, 3₁-3_m) for the drawing up of the calculated batch formula; and at least one glass melting bath for the melting of the glass.

14. A device according to Claim 13, characterized by the computer (5) controlling the X-ray fluorescence analysis system (4).

15. An application of the glass that is produced by means of the method according to one of Claims 1 to 12 for the production of sewer pipes or chimney pipes.

1 page(s) of drawings in addition to this.

- This page intentionally left blank -

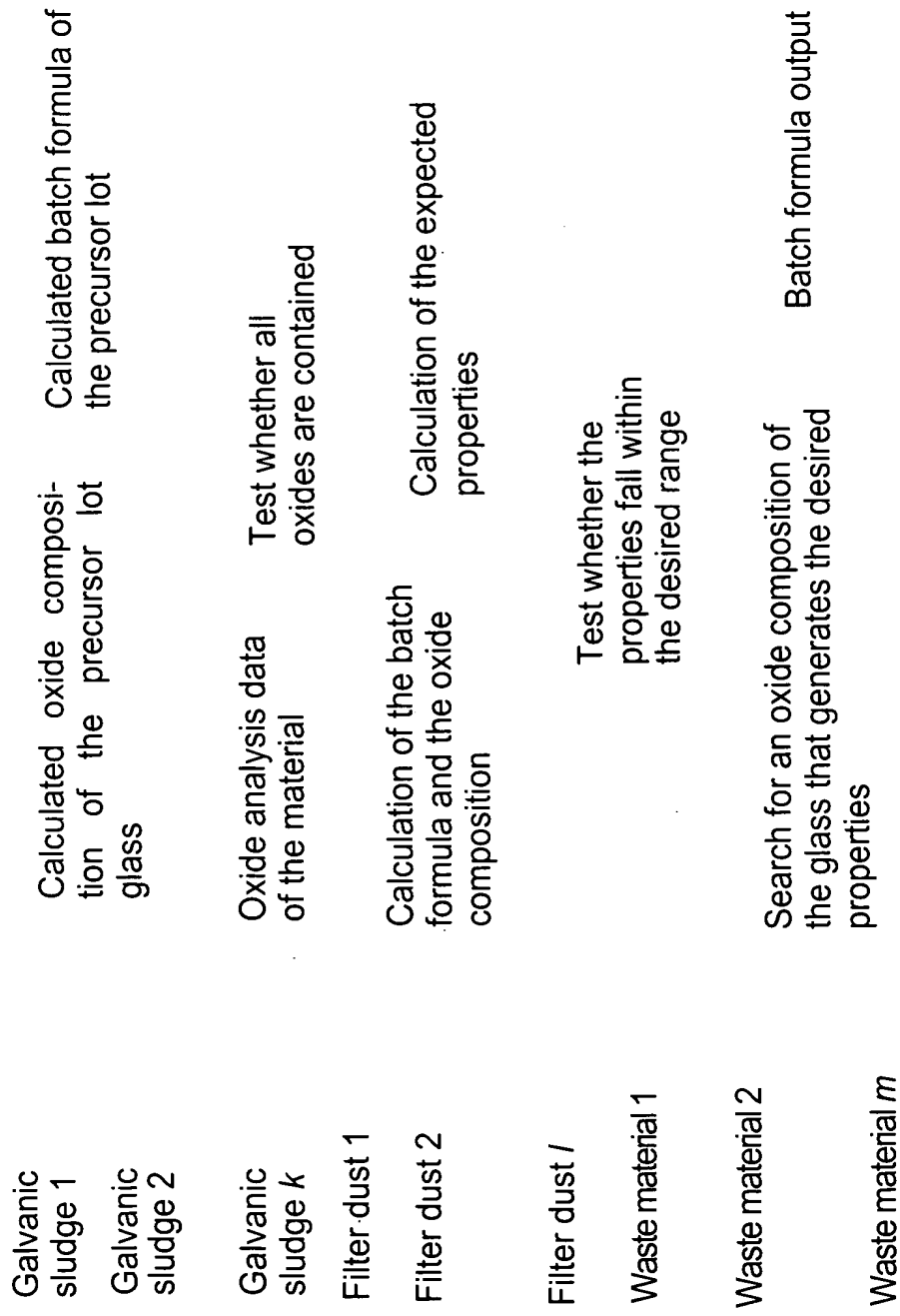


Fig. 1



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 26 212 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸:
C 03 B 1/00
C 03 C 1/00
C 03 C 3/087
G 01 N 23/223
// A62D 3/00

⑳ Aktenzeichen: 195 26 212.3
㉑ Anmeldetag: 18. 7. 95
㉒ Offenlegungstag: 23. 1. 97

DE 195 26 212 A 1

㉓ Anmelder:

Meltec Gesellschaft für Recycling Schmelzen mbH,
03130 Haidemühl, DE

㉔ Vertreter:

Patentanwälte Dr. Boeters, Bauer, Dr. Meyer, 81541
München

㉕ Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Glas aus industriellen Reststoffen

- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glas aus industriellen Reststoffen. Aufgrund der unterschiedlichen Wirkungen der Oxide in den industriellen Reststoffen, die sowohl positiv als auch negativ sein kann, können Gläser ähnlicher Eigenschaften mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren, das ein Glas mit annähernd konstanter Verarbeitungseigenschaft herstellt, umfaßt die folgenden Schritte:
Bestimmen der oxidischen Zusammensetzung der verwendeten industriellen Reststoffe;
Berechnen eines günstigen Gemengesatzes hinsichtlich der oxidischen Zusammensetzung der verwendeten industriellen Reststoffe;
Bilden des berechneten Gemengesatzes aus den verwendeten industriellen Reststoffen; und
Schmelzen des gebildeten Gemengesatzes.

DE 195 26 212 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glas aus industriellen Reststoffen, wobei das Glas verarbeitbare Eigenschaften hat.

Eine Deponierung von industriellen Abfällen belastet die Umwelt und muß insbesondere bei toxischen Bestandteilen derartig ausgeführt sein, daß eine Rückkehr der toxischen Bestandteile in die Umwelt vermieden wird, was zu aufwendigen Entsorgungsverfahren zwingt. Eine Verwertung statt Entsorgung dieser Abfälle ist deshalb von großem Nutzen und wird sinnvollerweise vor einer möglichen Entsorgung angestrebt. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sind bestimmte industrielle Abfälle, die im folgenden allgemein als Reststoffe bezeichnet werden, für die Glasherstellung prädestiniert bzw. geeignet. Als derartige industrielle Reststoffe kommen Filterstäube, Galvanikschlämme und dergleichen in Frage. Diese Reststoffe sind leicht einschmelzbar und unter bestimmten Voraussetzungen kann eine Verarbeitung der industriellen Reststoffe im Glasschmelzofen sogar zu einer restlosen Beseitigung von Umweltgiften, wie beispielsweise Schwermetallen, führen.

Derartige Verfahren zum Beseitigen von industriellen Reststoffen durch deren Verglasung sind bekannt. So beschreibt die DE-PS 38 41 918 einen Glasschmelzofen, der insbesondere für das Verglasen von umweltgefährdenden Abfallstoffen dient. Allerdings kann im allgemeinen das so erhaltene Glas aufgrund seiner schlechten und/oder nicht konstanten Verarbeitungseigenschaften nicht verarbeitet, d. h. zu einem Produkt veredelt werden, sondern erleichtert im wesentlichen nur die immer noch notwendige Entsorgung, da die toxischen Bestandteile durch das Verglasen i. a. schwer löslich eingebunden und daher ungefährlich sind.

Dem Aufwand des Einschmelzens sollte auch ein nützliches Glasprodukt gegenüberstehen, wodurch die Energiebilanz günstiger wird. Dazu muß das eingeschmolzene Glas maschinell verarbeitbar sein.

Bei der aus den genannten Reststoffen zu erzeugenden Schmelze handelt es sich um eine silikatische, also um eine Glasschmelze, deren Eigenschaft sich allmählich mit der Temperatur verändert. Es gibt keine Sprünge in den Eigenschafts-Temperaturkurven, so daß ein Glas demnach keine definierte Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur besitzt. Während der Abkühlung von der flüssigen zur festen Phase verändert sich die Zähigkeit (Viskosität) der Glasschmelze von 10 bis 10^{25} Pa·s, wobei die Zähigkeit mit der Absenkung der Temperatur größer wird. Verarbeitbar ist die Glasschmelze nur einem Viskositätsbereich von 10^3 bis 10^9 Pa·s. Eine maschinelle Verarbeitung setzt daher relativ enge Schwankungsbreiten der Viskosität voraus.

Weiterhin kann es in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit während der Abkühlung zur Kristallisation einzelner Bestandteile der Schmelze kommen. Je geringer die Geschwindigkeit des Abkühlens ist, desto wahrscheinlicher ist die Kristallisation, die bei der Verarbeitung des Glases als unerwünscht anzusehen ist. Die notwendige Abkühlgeschwindigkeit, bei der es zu keiner Kristallisation kommt, ist vor allem durch die Zusammensetzung des Glases beeinflusst.

Die Verarbeitungsfähigkeit des Glases wird damit sowohl vom Viskositäts-Temperatur-Verlauf als auch von der Kristallisationsneigung bzw. der notwendigen Abkühlgeschwindigkeit bestimmt.

Die genannten Eigenschaften der Gläser und Glasschmelzen, wie der Viskositäts-Temperaturverlauf und die Kristallisationsneigung, werden überwiegend durch die chemische Zusammensetzung geprägt. Jedes Oxid im Glas trägt entsprechend seinem Anteil zur Eigenschaft des Glases bei (Additivitätsprinzip). Dabei kann der Einfluß jedes Oxids verschieden groß und sowohl positiv als auch negativ sein. In verschiedenen Bereichen gibt es zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den Oxiden. Da die verschiedenen Glasoxide keine einheitliche Wirkung auf die Glaseigenschaften haben, ist es möglich, gleiche bzw. ähnliche Eigenschaften der Glasschmelze durch eine unterschiedliche Zusammensetzung des Glases zu erreichen.

Im allgemeinen wird zum Erhalt konstanter Eigenschaften in der Glasindustrie eine konstante Glaszusammensetzung angestrebt. Wird nun Glas unter Verwendung von industriellen Reststoffen gebildet, so werden der Schmelze zu diesem Zweck Glasbildner zugefügt, so daß eine ausreichend konstante Glaszusammensetzung gewährleistet ist.

Die Herstellung eines silikatischen Glasbaustoffs unter Verwendung industrieller Reststoffe ist aus der DE-OS 39 39 089 bekannt, wobei der bekannte Glasbaustoff im wesentlichen aus Abfallstoffen mit silikatischen Anteilen hergestellt wird und zur Erzielung ausreichender glasbildender Eigenschaften entsprechende Mengen von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O oder K_2O bzw. mehrere dieser Verbindungen den Abfällen beigefügt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß nur ein relativ niederwertiges Glasprodukt, nämlich Fritten bzw. gegossene Glasbausteine erzeugt werden können, und daß zur Erzeugung des Produktes bzw. seiner halbwegs konstanten Verarbeitungseigenschaft den Industrielereststoffen reine Glasrohstoffe zugemengt werden müssen, was das erzielte Glas verteuert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Glas aus industriellen Reststoffen zu schaffen, mit dem annähernd konstante Glas-Verarbeitungseigenschaften bei schwankender Glaszusammensetzung erzeugt werden können.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Glasherstellung mit annähernd konstanten Glasverarbeitungseigenschaften aus industriellen Reststoffen weist folgende Schritte auf:

- a) Bestimmen der oxidischen Zusammensetzung der verwendeten industriellen Reststoffe;
- b) Berechnen eines günstigen Gemengesatzes hinsichtlich der oxidischen Zusammensetzung der verwendeten industriellen Reststoffe;
- c) Bilden des berechneten Gemengesatzes aus den verwendeten industriellen Reststoffen; und
- d) Schmelzen des gebildeten Gemengesatzes.

Der Berechnung des Gemengesatzes wird eine gewünschte oxidische Zusammensetzung des zu erstellenden Glases zugrundegelegt, wobei im allgemeinen der Berechnung eines neuen Gemengesatzes der Gemengesatz der Vorläufercharge zugrundegelegt wird.

Die Berechnung des Schrittes b) erfolgt auf der Grundlage des Viskositäts-Temperatur-Verlaufs des Glases, wobei im allgemeinen Fall dieser Verlauf durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung beschrieben wird. Dabei ist die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung ein Drei-Punkt-Verfahren, wobei es auch ein etwas ungenaueres Zwei-Punkt-Verfahren gibt. Je nach Verfahren müssen drei bzw. zwei der Viskositätsfixpunkte bestimmt werden.

Der Viskositäts-Temperatur-Verlauf ist für die Verarbeitbarkeit eines Glases am bedeutsamsten, da er mehrere wichtige Glas-Parameter beinhaltet, nämlich die untere Kühltemperatur bei einer Viskosität von $10^{13.5}$ Pa·s, die Transformationstemperatur bei $10^{12.4}$ Pa·s, die obere Kühltemperatur bei 10^{12} Pa·s, die Littleton-Temperatur bei $10^{6.6}$ Pa·s und die Einsinktemperatur bei 10^3 Pa·s.

Zusätzlich wird der Glaszusammensetzungsbereich durch die Parameter Liquidus-Temperatur, Druck- und Zugfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit und hydrolytische Klasse bzw. Laugen- und Säurebeständigkeit begrenzt.

Ferner ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die den Viskositäts-Temperatur-Verlauf beschreibenden Glaseigenschaften durch die Summe der Multiplikationen der Eigenschaftsbeiwerte der Glasoxide mit dem Gehalt der Glasoxide beschrieben sind, nämlich

$$y = \sum_{i=1}^n p_i x_i, \text{ mit } x_i = 1,$$

wobei
i Glasoxid
p_i Eigenschaftsbeiwert für das Oxide i hinsichtlich der Eigenschaft y
x_i Gehalt des Oxids i im fertigen Glas.

Ferner durchläuft die Glasschmelze im erfindungsgemäßen Verfahren den Viskositätsbereich von 10^3 Pa·s bis 10^9 Pa·s bei Temperaturen zwischen 1200°C und 600°C.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Grundglassystem vom Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - MgO - Na_2O - Fe_2O_3 -System zugrundegelegt. In diesem Grundglassystem können zusätzlich verunreinigende Oxide wie K_2O , Cr_2O_3 , PbO , ZnO , NiO , P_2O_5 , TiO_2 , BaO , CoO , und/oder SO_3 eingebunden sein, die von den industriellen Reststoffen eingeführt werden, wodurch die Verarbeitungseigenschaft des Glases weiter beeinflusst wird. Das Grundglas enthält 58 Prozent SiO_2 , 11 Prozent Al_2O_3 , 4 Prozent MgO , 1 Prozent Fe_2O_3 , 6 Prozent Na_2O und 20 Prozent CaO .

Die Bestimmung der oxidischen Zusammensetzung der industriellen Reststoffe erfolgt vorzugsweise mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse, wodurch eine schnelle Analyse der Reststoffe gewährleistet ist. Es sind jedoch auch andere geeignete Analyseverfahren möglich. Im allgemeinen wird für eine derartige Analyse ca. 7 min. benötigt. Bei einer Anzahl von (K + l + m)-Silos für die Rohstoffe werden bei Verwendung einer RFA-Anlage für die Analyse (K + l + m) × 7 min benötigt. Ist diese Zeit für einen kontinuierlichen Betrieb (der Glasfertigung) zu lang, können mehrere RFA-Anlagen verwendet werden, so daß mehrere Proben gleichzeitig analysiert werden können.

Vorzugsweise erfolgt aufgrund des so bestimmten Gemengesatzes das Wiegen und Zusammenstellen der entsprechenden industriellen Reststoffe rechnergesteuert, d. h. die Steuerung des Verfahrens und die Berechnung der Gemengesätze wird von einem entsprechenden Rechner gesteuert.

Weiterhin umfaßt die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens:

jeweils mindestens ein Silo für den entsprechenden industriellen Reststoff;
mindestens eine RFA-Anlage zur Bestimmung der oxidischen Zusammensetzung der industriellen Reststoffe;
eine Rechereinheit zur Steuerung der Anlage und des Verfahrens, zur Berechnung des Gemengesatzes und zum Steuern von mit den Silos verbundenen Waagen zum Erstellen des berechneten Gemengesatzes; und
mindestens einer Glasschmelzwanne zum Erschmelzen des Glases.

Vorzugsweise steuert der Rechner der erfindungsgemäßen Vorrichtung ebenfalls die Röntgen-Fluoreszenz-Analyse, so daß die gesamte Vorrichtung von einem einzigen Rechner gesteuert wird, der auch die notwendigen Berechnungen durchführt. Sollte dieses Konzept zu Kapazitätsengpässen führen, so ist selbstverständlich ein verteiltes Rechnerkonzept o. ä. verwendbar, in dem in bekannter Weise die Rechner über ein Netz oder dergleichen miteinander kommunizieren.

Vorzugsweise wird das durch das Verfahren hergestellte Glas zur Herstellung von Kanalisationsrohren oder Kaminrohren verwendet.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist nachfolgend anhand der Zeichnung erklärt. Dabei zeigt: Fig. 1 eine schematische Darstellung der Steuerung und Berechnung.

In der Fig. 1 ist in schematischer Weise das Glasherstellungsverfahren dargestellt. Als infragekommende industrielle Reststoffe dienen Galvanikschlämme 1 — K, Filterstäube 1—1 und andere Reststoffe 1—n. Diese Reststoffe sind vorzugsweise in Silos 1₁—1_k, 2₁—2₁ und 3₁—3_m gelagert, die mit Wägeeinrichtungen (nicht dargestellt) versehen sind, so daß mittels einer entsprechenden Steuerung die entsprechende Menge des industriellen Reststoffes dem jeweiligen Silo 1₁—1_k, 2₁—2₁, 3₁—3_m entnommen und der Glasschmelze (nicht dargestellt) zugeführt werden kann. Mittels mindestens einer Röntgenfluoreszenzanalyse RFA 4 werden die oxidi-

schen Zusammensetzungen der industriellen Reststoffe bestimmt. Je nach zeitlicher Anforderung an die Schnelligkeit der Bestimmung der oxidischen Zusammensetzungen können mehrere Röntgenfluoreszenzanalysen 4 vorgesehen sein, so daß mehrere Proben gleichzeitig analysiert werden können. Da die Abfälle ständigen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung unterliegen, muß vor jeder Herstellung einer Gemengecharge diese Zusammensetzung untersucht werden. Die durch die Röntgenfluoreszenzanalyse 4 erhaltenen Daten werden in die Steuerung und Berechnung 5 eingegeben. In einem ersten Schritt 6 werden die RFA-Daten für die Gemengesatzberechnung in eine oxidische Angabe der Zusammensetzung der Stoffe umgerechnet. Die Oxidanalysedaten der Reststoffe gehen in die Gemengesatzberechnung unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Glases ein. In einem zweiten Schritt 7 wird geprüft, ob in den aktuell vorhandenen industriellen Reststoffen alle Oxide vorhanden sind, wobei in diese Prüfung die berechnete Oxidzusammensetzung des Glases der Vorläufercharge mit der Bezugszahl 8 ausgegangen wird. Zugrundegelegt wird dabei ein Grundglas mit 58% SiO₂, 11% Al₂O₃, 4% MgO, 1% Fe₂O₃, 6% Na₂O und 20% CaO. Sind alle Oxide vorhanden, so erfolgt in einem Berechnungsschritt 10 die Berechnung der zu erwartenden Eigenschaften des Glases unter Berücksichtigung des berechneten Gemengesatzes der Vorläufercharge unter dem Bezugszeichen 9. Anschließend erfolgt eine Prüfung 12, ob die errechneten Eigenschaften im erwünschten Bereich liegen. Falls dies der Fall ist, so erfolgt die Ausgabe 13 des neu berechneten Gemengesatzes. Mit einer entsprechenden Verbindung wird diese Ausgabeinformation 15 nach einer entsprechenden Aufbereitung den entsprechenden Waagen übermittelt, die entsprechenden Mengen der Reststoffe gewogen und dem Schmelzbad zugeführt. Liegen die Eigenschaften allerdings nicht in dem erwünschten Bereich, so erfolgt in einem weiteren Schritt 14 eine Suche nach einer Oxidzusammensetzung des Glases, welche erwünschte Eigenschaften erzeugt. Aus dieser in 14 gefundenen Oxidzusammensetzung wiederum wird in 11 ein Gemengesatz aus den vorhandenen industriellen Reststoffen ermittelt, der dieser berechneten Oxidzusammensetzung nahekommt. Die zu erwartenden Eigenschaften dieses Gemengesatzes werden in 10 berechnet und in 12 wiederum geprüft, ob sie in dem gewünschten Bereich liegen. Trifft dies zu, so erfolgt die Gemengesatzausgabe 13 mit der dazugehörigen Steuerung des Wiegens und automatischen Transportierens der gewogenen Mengen der Reststoffe in das Schmelzbad. Trifft dies immer noch nicht zu, so wird ein nächster Iterationsschritt durchgeführt, d. h. in 14 eine neue Oxidzusammensetzung gesucht, aus der wiederum in 11 ein entsprechender Gemengesatz zusammengestellt wird. Dieses Berechnungsverfahren wird solange wiederholt, bis auf Grundlage der vorhandenen industriellen Reststoffe ein befriedigender Gemengesatz erzielt wird.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse benötigt ca. 7 min zur vollständigen Analyse einer Probe. Um alle in den Gemengesatz eingehenden Stoffe zu analysieren, benötigt man folglich $k \times l \times m \times 7$ min. Selbst diese relativ kurze Analysenzeit ist i. a. für den Prozeß der chargenweisen Gemengeherstellung zu lang. Dies kommt natürlich auch auf die Auslegung der Gemengestrecke an, wobei die Größe des Mischers ausschlaggebend ist. Doch je größer die Gemengecharge wird, desto größer ist auch ein eventuell auftretender Fehler. Man kann also nicht unbedingt davon ausgehen, daß die Zeit zwischen der Produktion der Gemengechargen ausreicht, um alle Stoffe zu analysieren. Es kann daher notwendig sein, nur die stark schwankenden Stoffe ständig zu analysieren und die komplette Gemengesatzberechnung unter Beachtung der Eigenschaften in einem bestimmten Zeitrhythmus zu wiederholen.

Die Berechnung der Eigenschaften und die Optimierung des Gemengesatzes beruht im wesentlichen auf einem näherungsweise linearen Ansatz der zu berechnenden Eigenschaft des Glases, wobei die Berechnung im wesentlichen auf Grundlage des Viskositäts-Temperaturverlaufs erfolgt, die zum Erhalt eines verarbeitungsfähigen Glases innerhalb eines vorgegebenen Bereichs verlaufen muß. Dabei werden die den Viskositäts-Temperatur-Verlauf beschreibenden Glaseigenschaften durch die Summe der Multiplikationen der Eigenschaftsbeiwerte der Glasoxide mit dem Gehalt der Glasoxide nach der folgenden linearen Gleichung beschrieben:

$$y = p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_n x_n \text{ mit}$$

$$n$$

$$y =$$

$$i = 1$$

der Index i das Glasoxid beschreibt,
 p_i der jeweilige Eigenschaftsbeiwert für das Oxid i ist und
 x_i den Gehalt des Oxids i im Glas darstellt.

Diese lineare Näherung ergibt den Wert y einer den Viskositäts-Temperatur-Verlauf beschreibenden Glaseigenschaft, wobei vorausgesetzt wird, daß sich die Oxideigenschaften additiv verhalten und miteinander nicht wechselwirken. Der Viskositäts-Temperatur-Verlauf des Glases, der für die Verarbeitung des Glases am wichtigsten ist, enthält mehrere Parameter, nämlich die untere Kühltemperatur bei einer Viskosität von $10^{13.5}$ Pa·s, die Transformationstemperatur bei $10^{12.4}$ Pa·s, Kühltemperatur bei 10^{12} Pa·s, die Littleton-Temperatur bei $10^{6.6}$ Pa·s und die Einsinktemperatur bei 10^3 Pa·s. Weiterhin müssen die Parameterliquidustemperatur, Druck- und Zugfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit und hydrolytische Klasse und Laugen- und Säurebeständigkeit den Glaszusammensetzungsbereich eingrenzen, so daß es sich bei dem Wert von y letztlich um einen Vektor handelt, der sich durch die Multiplikation der Eigenschaftsbeiwertmatrix mit dem Zusammensetzungsvektor in relativen Prozentzahlen ergibt. Die sich aus dem vorhandenen Gemengesatz ergebenden Glaseigenschaftswerte müssen daher in einem entsprechend vorgegebenen Bereich liegen.

Das so erzeugte Glas findet beispielsweise seine Anwendung als Kanalrohr oder Kaminrohr. Aufgrund des hohen Al₂O₃-Gehaltes zeichnet sich das Rohr durch eine sehr gute chemische Beständigkeit aus, ist aufgrund seiner Glasoberfläche mikrobendicht und relativ unanfällig gegen Korrosion. Durch die glatte Glasoberfläche

zeigt das Kanalrohr auch eine geringere Neigung für Anbackungen.

Bei der Verwendung als Kaminrohr ist das Glasrohr aufgrund seiner chemischen Inertheit nicht anfällig gegen Korrosion, die durch die Verwendung von Brennwärtekesseln in immer größerem Maße wegen der kühleren Abluft und der höheren Kondensation zur Beschädigung von konventionellen Rauchgasrohren führt.

Bezugszeichenliste

1 ₁ ,... 1 _k Silo Galvanikschlamm	
2 ₁ ,... 2 _i Silo Filterstaub	
3 ₁ ,... 3 _m Silo Reststoff	10
4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	
5 Berechnung und Steuerung	
6 Oxidanalysedaten	
7 Prüfung der Oxide auf Vollständigkeit	
8 Oxidzusammensetzung der Vorläufercharge	15
9 Gemengesatz der Vorläufercharge	
10 Berechnung der erwarteten Eigenschaften	
11 Berechnung Gemengesatz und Oxidzusammensetzung	
12 Prüfung der Eigenschaften	
13 Gemengesatzausgabe	20
14 Suche einer geeigneten Zusammensetzung	
15 Ausgangs- und Steuersignal	

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Glas mit annähernd konstanten Glasverarbeitungseigenschaften aus industriellen Reststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren folgende Schritte aufweist:
 - Bestimmen der oxidischen Zusammensetzung der verwendeten industriellen Reststoffe (4, 5, 6);
 - Berechnen eines günstigen Gemengesatzes (5) hinsichtlich der oxidischen Zusammensetzung der verwendeten industriellen Reststoffe;
 - Bilden (15) des berechneten Gemengesatzes aus den verwendeten industriellen Reststoffen; und
 - Schmelzen des gebildeten Gemengesatzes.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Berechnung des Gemengesatzes (5) eine gewünschte oxidische Zusammensetzung des zu erstellenden Glases zugrundegelegt wird.
- Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Berechnung eines neuen Gemengesatzes (5) der Gemengesatz der Vorläufercharge (9) zugrundegelegt wird.
- Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Berechnung des Schrittes b) auf Grundlagen des Viskositäts-Temperatur-Verlaufs erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die den Viskositäts-Temperatur-Verlauf beschreibenden Glaseigenschaften durch die Summe der Multiplikationen der Eigenschaftsbeiwerte der Glasoxide mit dem Gehalt der Glasoxide beschrieben sind, nämlich

$$y = \sum_{i=1}^n p_i x_i, \text{ mit } \sum_{i=1}^n x_i = 1,$$

i Glasoxid

p_i Eigenschaftsbeiwert für das Oxid i hinsichtlich der Eigenschaft y

x_i Gehalt des Oxids i im fertigen Glas.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Viskositätsbereich der Glasschmelze von 10³ Pa·s bis 10⁹ Pa·s bei Temperaturen zwischen 1200°C und 600°C durchläuft.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Grundglassystem um ein Al₂O₃-SiO₂-CaO-MgO-Na₂O-Fe₂O₃-System handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Grundglassystem zusätzlich verunreinigende Oxide wie K₂O, Cr₂O₃, PbO, ZnO, NiO, P₂O₅, TiO₂, BaO, CoO, und/oder SO₃ eingebunden sein können, die von den industriellen Reststoffen eingeführt werden.

9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung der oxidischen Zusammensetzung der industriellen Reststoffe mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (4) erfolgt.

10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß aufgrund des bestimmten Gemengesatzes das Wiegen und Zusammenstellen der entsprechenden industriellen Reststoffe rechnergesteuert und automatisch erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung des Verfahrens und die Berechnung der Gemengesätze (5) von einem entsprechenden Rechner gesteuert werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundglas 58% SiO₂,

11% Al_2O_3 , 4% MgO , 1% Fe_2O_3 , 6% Na_2O und 20% CaO enthält.

13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung umfaßt:

jeweils mindestens ein Silo (1_1-1_k , 2_1-2_i , 3_1-3_m) für den entsprechenden industriellen Reststoff; mindestens eine RFA-Anlage (4) zur Bestimmung der oxidischen Zusammensetzung der industriellen Reststoffe; eine Rechneinheit (5) zur Steuerung der Anlage und des Verfahrens, zur Berechnung des Gemengesatzes und zum Steuern von mit den Silos (1_1-1_k , 2_1-2_i , 3_1-3_m) verbundenen Wagen zum Erstellen des berechneten Gemengesatzes; und mindestens einer Glasschmelzwanne zum Erschmelzen des Glases.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Rechner (5) die Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (4) steuert.

15. Verwendung des durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Glases zur Herstellung von Kanalisationsrohren oder Kaminrohren.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

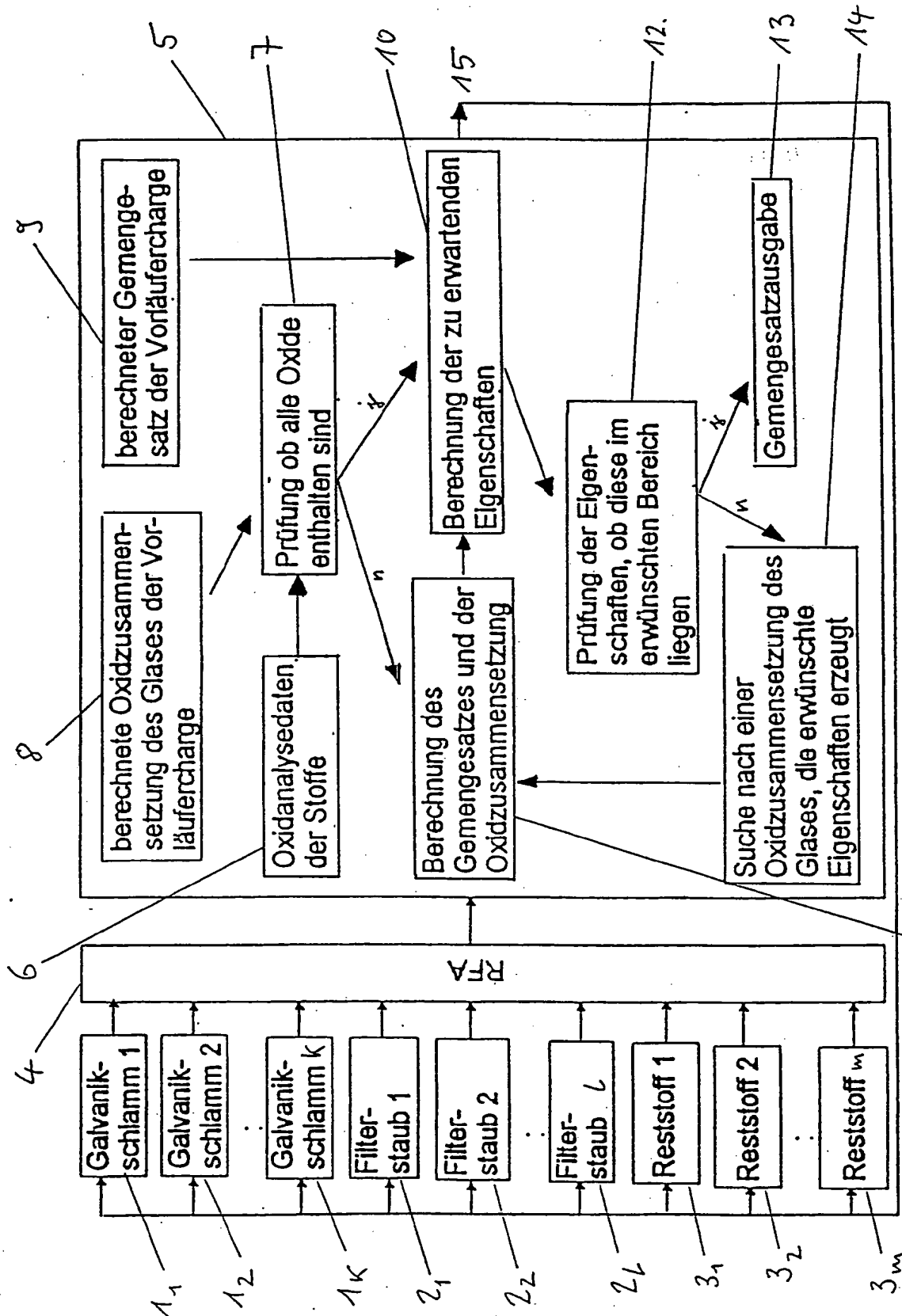


Fig. 1